



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>A61K 7/13</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/36045</b> (43) Date de publication internationale: 22 juillet 1999 (22.07.99)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/00038</p> <p>(22) Date de dépôt international: 12 janvier 1999 (12.01.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/00249 13 janvier 1998 (13.01.98) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): LANG, Gérard [FR/FR]; 51B, rue Robert Thomas, F-95390 Saint Prix (FR). COTTERET, Jean [FR/FR]; 13, rue du Pré Rousselin, F-78480 Verneuil sur Seine (FR).</p> <p>(74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal - D.P.I., 6, rue B. Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>
<p>(54) Title: MIXTURE FOR THE OXIDATION TINTING OF KERATIN FIBRES CONTAINING A LACCASE AND TINTING METHOD USING SAID MIXTURE</p>		
<p>(54) Titre: COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DE FIBRES KERATINIQUES CONTENANT UNE LACCASE ET PROCEDE DE TEINTURE METTANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION</p>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>The invention relates to a cosmetic mixture for the oxidation tinting of keratin fibres, containing in a support material suitable for tinting keratin fibres (a) at least one laccase-type enzyme; (b) at least one polymer thickener selected from the group constituted by: (i) amphiphilic non-ionic polymers comprising at least one fatty chain and at least one hydrophilic unit; (ii) anionic amphiphilic polymers comprising at least one hydrophilic unit and at least one fatty chain unit; (iii) cross-linked acrylic acid homopolymers; (iv) cross-linked 2-acrylamide-2-methyl-propane sulfonic acid homopolymers and their cross-linked acrylamide copolymers, which are partially or fully neutralized; (v) ammonium acrylate homopolymers or ammonium acrylate and acrylamide copolymers; (vi) dimethylaminoethyl-methacrylate homopolymers quaternized by methyl chloride or dimethylaminoethyl-methacrylate copolymers quaternized by methyl chloride and acrylamide copolymers; (vii) non-ionic guar gums; (viii) scleroglucan gum (a biopolysaccharide of microbial origin); (ix) gums made of vegetable exudates such as gum arabic, gum ghatti, gum karaya and gum tragacanth; and (c) at least one oxidation tint. The invention also relates to the tinting methods making use of the above mixture.</p>		
<p>(57) Abrégé</p>		
<p>La présente demande concerne une composition cosmétique destinée à la coloration par oxydation des fibres kératiniques comprenant dans un support approprié pour la teinture des fibres kératiniques: a) au moins une enzyme de type laccase; b) au moins un polymère épaississant choisi dans le groupe constitué par: i) les polymères amphiphiles non-ioniques comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile; ii) les polymères amphiphiles anioniques comportant au moins un motif hydrophile, et au moins un motif à chaîne grasse; iii) les homopolymères d'acide acrylique réticulés; iv) les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et leurs copolymères réticulés d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés; v) les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide; vi) les homopolymères de diméthylaminoéthyl-méthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle ou les copolymères de diméthylamino-éthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle et d'acrylamide; vii) les gommes de guar non-ioniques; viii) la gomme de scléroglycane (biopolysaccharide d'origine microbienne); ix) les gommes issues d'exudats végétaux telles que les gommes arabique, Ghatti, Karaya et Tragacanth; c) au moins un colorant d'oxydation; ainsi que les procédés de teinture mettant en oeuvre cette composition.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
RJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brsail	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LJ	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DE FIBRES KERATINIQUES CONTENANT UNE LACCASE ET  
PROCEDE DE TEINTURE METTANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION

- 5 La présente invention a trait à une composition de teinture par oxydation des fibres kératiniques comprenant au moins une enzyme de type laccase, au moins un colorant d'oxydation et au moins un polymère épaississant ainsi que ses utilisations pour la teinture des fibres kératiniques en particulier des cheveux humains.
- 10 Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de coloration d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des bases hétérocycliques, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de coloration d'oxydation, ou bases
- 15 d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.
- 20 On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.
- 25 La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.
- 30 La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).
- 35 Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.
- 40 La coloration d'oxydation des fibres kératiniques est généralement réalisée en milieu alcalin, en présence de peroxyde d'hydrogène. Toutefois, l'utilisation des milieux alcalins en présence de peroxyde d'hydrogène présente pour inconvénient d'entraîner une dégradation non négligeable des fibres, ainsi qu'une décoloration des fibres kératiniques qui n'est pas toujours souhaitable.
- 45 La coloration d'oxydation des fibres kératiniques peut également être réalisée à l'aide de systèmes oxydants différents du peroxyde d'hydrogène tels que des systèmes enzymatiques. Ainsi il a déjà été proposé dans le brevet US 3251742,

les demandes de brevet FR-A-2 112 549, FR-A-2 694 018, EP-A-0 504 005, WO95/07988, WO95/33836, WO95/33837, WO96/00290, WO97/19998 et WO97/19999 de teindre les fibres kératiniques avec des compositions comprenant au moins un colorant d'oxydation en association avec des enzymes du type laccase ; lesdites compositions étant mises en contact avec l'oxygène de l'air. Ces formulations de teinture, bien qu'étant mises en œuvre dans des conditions n'entraînant pas une dégradation des fibres kératiniques comparable à celle engendrée par les teintures réalisées en présence de peroxyde d'hydrogène, conduisent à des colorations encore insuffisantes à la fois sur le plan de l'homogénéité de la couleur répartie le long de la fibre (« unisson »), sur le plan de la chromaticité (luminosité) et de la puissance tinctoriale.

La présente invention a pour but de résoudre les problèmes évoqués ci-dessus.

La Demanderesse a découvert de façon surprenante de nouvelles compositions contenant au moins comme système oxydant une enzyme du type laccase et au moins un polymère épaississant particulier que l'on définira plus en détail ci-dessous, pouvant constituer en présence de colorants d'oxydation, des formulations de teinture prêtes à l'emploi conduisant à des colorations plus homogènes, plus puissantes et plus chromatiques sans engendrer de dégradation significative, ni de décoloration des fibres kératiniques, peu sélectives et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

La présente invention a donc pour premier objet une composition prête à l'emploi, destinée à la coloration par oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux humains, comprenant dans un support approprié pour la teinture des fibres kératiniques :

(a) au moins une enzyme du type laccase ;

(b) au moins un polymère épaississant choisi dans le groupe constitué par :

- (i) les polymères amphiphiles non-ioniques comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile ;
- (ii) les polymères amphiphiles anioniques comportant au moins un motif hydrophile, et au moins un motif à chaîne grasse ;
- (iii) les homopolymères d'acide acrylique réticulés ;
- (iv) les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et leurs copolymères réticulés d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés ;
- (v) les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide ;
- (vi) les homopolymères de diméthylaminoéthyl-méthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle ou les copolymères de diméthylamino-éthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle et d'acrylamide ;
- (vii) les gommages de guar non-ioniques ;

- (viii) la gomme de sclérogucane (biopolysaccharide d'origine microbienne),
- (ix) les gommes issues d'exudats végétaux telles que les gommes arabique, Ghatti, Karaya et Tragacanth;

5 (c) au moins un colorant d'oxydation.

10 La ou les laccases utilisées dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peuvent notamment être choisies parmi les laccases d'origine végétale, d'origine animale, d'origine fongique (levures, moisissures, champignons) ou d'origine bactérienne, les organismes d'origine pouvant être mono ou pluricellulaires. Elles peuvent être obtenues par biotechnologie.

15 Parmi les laccases d'origine végétale utilisables selon l'invention, on peut citer les laccases produites par des végétaux effectuant la synthèse chlorophyllienne telles qu'indiquées dans la demande FR-A-2 694 018 comme celles que l'on retrouve dans les extraits des Anacardiacees tels que par exemple les extraits de *Magnifera indica*, *Schinus molle* ou *Pleiogynium timoriense*, dans les extraits des Podocarpacees, de *Rosmarinus off.*, de *Solanum tuberosum*, d'*Iris sp.*, de  
20 *Coffea sp.*, de *Daucus carota*, de *Vinca minor*, *Persea americana*, *Catharethus roseus*, *Musa sp.*, *Malus pumila*, *Ginkgo biloba*, *Monotropa hypopithys* (sucepin), *Aesculus sp.*, *Acer pseudoplatanus*, *Prunus persica*, *Pistacia palaestina*.

25 Parmi les laccases d'origine fongique éventuellement obtenues par biotechnologie utilisables selon l'invention, on peut citer la ou les laccases issues de *Polyporus versicolor*, de *Rhizoctonia praticola* et de *Rhus vernicifera* comme indiquées dans les demandes FR-A-2 112 549 et EP-A-504005 ; celles décrites dans les demandes de brevet WO95/07988, WO95/33836, WO95/33837,  
30 WO96/00290, WO97/19998 et WO97/19999, dont le contenu fait partie intégrante de la présente description comme par exemple celles issues de *Scytalidium*, de *Polyporus pinsitus*, de *Myceliophthora thermophila*, de *Rhizoctonia solani*, de *Pyricularia oryzae*, ou leurs variantes. On peut aussi citer celles issues de *Trametes versicolor*, de *Fomes fomentarius*, de *Chaetomium thermophile*, de  
35 *Neurospora crassa*, de *Coriolus versicol.*, de *Botrytis cinerea*, de *Rigidoporus lignosus*, de *Phellinus noxius*, de *Pleurotus ostreatus*, d'*Aspergillus nidulans*, de *Podospora anserina*, d'*Agaricus bisporus*, de *Ganoderma lucidum*, de *Glomerella cingulata*, de *Lactarius piperatus*, de *Russula delica*, d'*Heterobasidion annosum*, de *Thelephora terrestris*, de *Cladosporium cladosporioides*, de *Cerrena unicolor*,  
40 de *Coriolus hirsutus*, de *Ceriporiopsis subvermispota*, de *Coprinus cinereus*, de *Panaeolus papilionaceus*, de *Panaeolus sphinctrinus*, de *Schizophyllum commune*, de *Dichomitium squalens* et de leurs variantes.

45 On choisira plus préférentiellement les laccases d'origine fongique éventuellement obtenues par biotechnologie.

L'activité enzymatique des laccases de l'invention ayant la syringaldazine parmi leurs substrats peut être définie à partir de l'oxydation de la syringaldazine en

condition aérobie. L'unité lacu correspond à la quantité d'enzyme catalysant la conversion de 1mmole de syringaldazine par minute à pH 5,5 à 30°C. L'unité u correspond à la quantité d'enzyme produisant un delta d'absorbance à 530 nm de 0,001 par minute en utilisant la syringaldazine comme substrat, à 30°C et à pH 6,5.

L'activité enzymatique des laccases de l'invention peut aussi être définie à partir de l'oxydation de la paraphénylènediamine. L'unité ulac correspond à la quantité d'enzyme produisant un delta d'absorbance à 496,5nm de 0,001 par minute en utilisant la paraphénylènediamine comme substrat (64 mM) à 30°C et à pH 5.

Selon l'invention, on préfère déterminer l'activité enzymatique en unités ulac. Les quantités de laccase utilisées dans les compositions de l'invention varieront en fonction de la nature de la laccase choisie. De façon préférentielle, elles varieront de 0,5 à 2000 lacu, ou de 1000 à  $4 \cdot 10^7$  unités u, ou de 20 à  $2 \cdot 10^8$  unités ulac pour 100g de composition.

Parmi les polymères épaississants selon la présente invention, les polymères amphiphiles non-ioniques comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile sont choisis de préférence parmi :

(1) les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse ;

on peut citer à titre d'exemple :

- les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, ou leurs mélanges, et dans lesquels les groupes alkyle sont de préférence en

C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, comme le produit NATROSOL PLUS GRADE 330 CS (alkyles en C<sub>16</sub>) vendu par la société AQUALON, ou le produit BERMOCOLL EHM 100 vendu par la société BEROL NOBEL,

- celles modifiées par des groupes polyalkylène glycol éther d'alkyl phénol, tel que le produit AMERCELL POLYMER HM-1500 (polyéthylène glycol (15)

éther de nonyl phénol) vendu par la société AMERCHOL.

(2) les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tel que le produit ESAFLOR HM 22 (chaîne alkyle en C<sub>22</sub>) vendu par la société LAMBERTI, les produits MIRACARE XC95-3 (chaîne alkyle en C<sub>14</sub>) et RE205-1 (chaîne alkyle en C<sub>20</sub>) vendus par la société RHONE POULENC.

(3) les uréthanes polyéthers comportant au moins une chaîne grasse telle que des groupes alkyle ou alcényle en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, comme les produits DAPRAL T 210 et DAPRAL T 212 vendus par la société AKZO.

(4) les copolymères de vinyl pyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse ;

on peut citer à titre d'exemple :

- les produits ANTARON V216 ou GANEX V216 (copolymère vinylpyrrolidone / hexadécène) vendu par la société I.S.P.

- les produits ANTARON V220 ou GANEX V220 (copolymère vinylpyrrolidone / eicosène) vendu par la société I.S.P.

(5) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère méthacrylate de méthyle/acrylate de stéaryle oxyéthyléné vendu par la société GOLDSCHMIDT sous la dénomination ANTIL 208.

(6) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère méthacrylate de polyéthylèneglycol/méthacrylate de lauryle.

Parmi les polymères amphiphiles anioniques selon l'invention comportant au moins un motif hydrophile, et au moins un motif à chaîne grasse, on préfère ceux comportant au moins un motif éther d'allyl à chaîne grasse et au moins un motif hydrophile constitué par un monomère anionique insaturé éthylénique, plus particulièrement par un acide carboxylique vinylique et tout particulièrement par un acide acrylique, un acide méthacrylique ou leurs mélanges, le motif éther d'allyl à chaîne grasse correspondant au monomère de formule (1) suivante :



dans laquelle R' désigne H ou CH<sub>3</sub>, B désigne le radical éthylèneoxy, n est nul ou désigne un entier allant de 1 à 100, R désigne un radical hydrocarboné choisi parmi les radicaux alkyl, arylalkyl, aryl, alkylaryl, cycloalkyl, comprenant 8 à 30 atomes de carbone, de préférence 10 à 24, et plus particulièrement encore de 12 à 18 atomes de carbone.

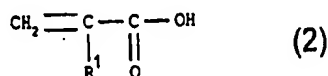
Un motif de formule (1) plus particulièrement préféré selon la présente invention est un motif dans lequel R' désigne H, n est égal à 10, et R désigne un radical stéaryl (C<sub>18</sub>).

Des polymères amphiphiles anioniques de ce type sont décrits et préparés, selon un procédé de polymérisation en émulsion, dans le brevet EP-0216479 B2.

Parmi ces polymères amphiphiles anioniques, on préfère particulièrement selon l'invention, les polymères formés à partir de 20 à 60% en poids d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique, de 5 à 60% en poids de (méth)acrylates d'alkyls inférieurs, de 2 à 50% en poids d'éther d'allyl à chaîne grasse de formule (1), et de 0 à 1% en poids d'un agent réticulant qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyl, le (méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

Parmi ces derniers, on préfère tout particulièrement les terpolymères réticulés d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle, de polyéthylèneglycol (10 OE) éther d'alcool stéarylique (Steareth 10), notamment ceux vendus par la société ALLIED COLLOIDS sous les dénominations SALCARE SC 80 et SALCARE SC90 qui sont des émulsions aqueuses à 30% d'un terpolymère réticulé d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle et de steareth-10-allyl éther (40/50/10).

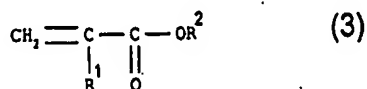
Les polymères amphiphiles anioniques peuvent être également choisis parmi ceux comportant au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique, et au moins un motif hydrophobe exclusivement de type ester d'alkyl (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acide carboxylique insaturé, utilisés selon l'invention, sont choisis de préférence parmi ceux dont le motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique correspond au monomère de formule (2) suivante



10

formule dans laquelle, R<sup>1</sup> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, c'est-à-dire des motifs acide acrylique, acide méthacrylique ou acide éthacrylique et dont le motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acide carboxylique insaturé correspond au monomère de formule (3) suivante :

15



formule dans laquelle, R<sup>1</sup> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (c'est-à-dire des motifs acrylates, méthacrylates ou éthacrylates) et de préférence H (motifs acrylates) ou CH<sub>3</sub> (motifs méthacrylates), R<sup>2</sup> désignant un radical alkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>, et de préférence en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>.

20

Des esters d'alkyls (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acides carboxyliques insaturés conformes à l'invention comprennent par exemple, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de dodécyle, et les méthacrylates correspondants, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de décyle, le méthacrylate d'isodécyle, et le méthacrylate de dodécyle.

25

Des polymères amphiphiles anioniques de ce type sont par exemple décrits et préparés, selon les brevets US-3 915 921 et 4 509 949.

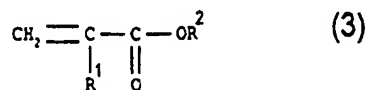
30

Les polymères amphiphiles anioniques utilisables dans le cadre de la présente invention peuvent désigner plus particulièrement des polymères formés à partir d'un mélange de monomères comprenant :

35

(i) essentiellement de l'acide acrylique, un ester de formule (3) suivante :

40





dans laquelle R<sup>1</sup> désigne H ou CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> désignant un radical alkyle ayant de 12 à 22 atomes de carbone, et un agent réticulant, tels que par exemple ceux constitués de 95 à 60% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 4 à 40% en poids d'acrylate d'alkyles en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> (motif hydrophobe), et 0 à 6% en poids de monomère polymérisable réticulant, ou 98 à 96% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 1 à 4% en poids d'acrylate d'alkyles en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> (motif hydrophobe), et 0,1 à 0,6% en poids de monomère polymérisable réticulant, (ii) essentiellement de l'acide acrylique et du méthacrylate de lauryle tel que celui formé à partir de 66% en poids d'acide acrylique et 34% en poids de méthacrylate de lauryle.

Ledit réticulant est un monomère contenant un groupe  $\text{CH}_2=\text{C}$  avec au moins un autre groupement polymérisable dont les liaisons insaturées sont non conjuguées l'une par rapport à l'autre. On peut notamment citer les polyallyléthers tels que notamment le polyallylsucrose et le polyallylpentaérythritol.

Parmi lesdits polymères ci-dessus, on préfère tout particulièrement selon la présente invention, les produits vendus par la société GOODRICH sous les dénominations commerciales PEMULEN TR1, PEMULEN TR2, CARBOPOL 1382, et encore plus préférentiellement le PEMULEN TR1, et le produit vendu par la société S.E.P.C. sous la dénomination COATEX SX.

Parmi les homopolymères d'acide acrylique réticulés utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut citer ceux réticulés par un éther allylique d'alcool de la série du sucre, comme par exemple les produits vendus sous les noms CARBOPOLS 980, 981, 954, 2984 et 5984 par la société GOODRICH ou les produits vendus sous les noms SYNTHALEN M et SYNTHALEN K par la société 3 VSA ;

Parmi les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique, on peut citer ceux décrits dans la demande EP-A-0815828 (faisant partie intégrante du contenu de la description). Parmi les copolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés (par une base telle que la soude, de la potasse ou une amine) on peut citer en particulier le produit décrit dans l'exemple 1 du document EP-A-503 853 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

Parmi les homopolymères d'acrylate d'ammonium, on peut citer le produit vendu sous le nom MICROSAP PAS 5193 par la société HOECHST. Parmi les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide, on peut citer le produit vendu sous le nom BOZEPOL C NOUVEAU ou le produit PAS 5193 vendus par la société HOECHST (ils sont décrits et préparés dans les documents FR 2 416 723, USP2798053 et USP 2 923 692) ;

Parmi les homopolymères de diméthylaminoéthyl-méthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, on peut citer les produits vendus sous les noms SALCARE

95 et SALCARE 96 par la société ALLIED COLLOIDS. Parmi les copolymères de diméthylamino-éthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle et d'acrylamide, on peut citer le produit SALCARE SC92 vendu par ALLIED COLLOIDS ou le produit PAS 5194 vendu par HOECHST (ils sont décrits et préparés dans le document EP-A-395.282).

Les gommes de guar non ioniques non modifiées sont par exemple les produits vendus sous la dénomination VIDOGLUM GH 175 par la société UNIPLECTINE et sous la dénomination JAGUAR C par la société MEYHALL.

10 Les gommes de guar non-ioniques utilisables selon l'invention sont de préférence modifiées par des groupements hydroxyalkyle en C1-C 6.

15 Parmi les groupements hydroxyalkyle, on peut mentionner à titre d'exemple, les groupements hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle et hydroxybutyle.

Ces gommes de guar sont bien connues de l'état de la technique et peuvent par exemple être préparées en faisant réagir des oxydes d'alcènes correspondants, tels que par exemple des oxydes de propylène, avec la gomme de guar de façon à obtenir une gomme de guar modifiée par des groupements hydroxypropyle.

20 Le taux d'hydroxyalkylation, qui correspond au nombre de molécules d'oxyde d'alkylène consommées par le nombre de fonctions hydroxyle libres présentes sur la gomme de guar, varie de préférence de 0,4 à 1,2 et.

25 De telles gommes de guar non-ioniques éventuellement modifiées par des groupements hydroxyalkyle sont par exemple vendues sous les dénominations commerciales JAGUAR HP8, JAGUAR HP60 et JAGUAR HP120, JAGUAR DC 293 et JAGUAR HP 105 par la société RHONE POULENC (MEYHALL) ou sous la dénomination GALACTASOL 4H4FD2 par la société AQUALON.

30 La gomme de scléroglycane (biopolysaccharide d'origine microbienne), les gommes issues d'exudats végétaux telles que les gommes arabique, Ghatti, Karaya et Tragacanth, sont bien connues de l'homme de l'art et décrites notamment dans l'ouvrage de Robert L. DAVIDSON intitulé "Handbook of Water soluble gums and resins" édité chez Mc Graw Hill Book Company (1980).

35 Les polymères épaississants particuliers de l'invention, sont utilisés de préférence en une quantité pouvant varier d'environ 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition de teinture appliquée sur les fibres. Plus préférentiellement, cette quantité varie d'environ 0,1 à 5% en poids.

45 Dans la présente invention, on préfère utiliser plus particulièrement les polymères épaississants choisis dans le groupe formé par :

(i) les polymères amphiphiles non-ioniques comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile ;

- (ii) les polymères amphiphiles anioniques comportant au moins un motif hydrophile, et au moins un motif à chaîne grasse ;  
 (iii) les homopolymères d'acide acrylique réticulés ;  
 (vi) les homopolymères de diméthylaminoéthyl-méthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle ou les copolymères de diméthylamino-éthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle et d'acrylamide ;  
 (vii) les gommes de guar non-ioniques ;

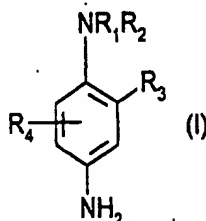
et plus particulièrement encore ceux choisis dans le groupe formé par :

- (i) les polymères amphiphiles non-ioniques comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile ;  
 (ii) les polymères amphiphiles anioniques comportant au moins un motif hydrophile, et au moins un motif à chaîne grasse ;  
 (iii) les homopolymères d'acide acrylique réticulés.

La nature de la ou des colorants d'oxydation utilisées dans la composition tinctoriale prête à l'emploi n'est pas critique. Ils sont choisis parmi les bases d'oxydation et/ou les coupleurs.

Les bases d'oxydation peuvent notamment être choisies parmi les paraphénylènediamines, les bases doubles, les para-aminophénols, les ortho aminophénols et les bases d'oxydation hétérocycliques.

- Parmi les paraphénylènediamines utilisables à titre de base d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés de formule (I) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



- dans laquelle :
- $R_1$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ), alkyle en  $C_1-C_4$  substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;
  - $R_2$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ) ou alkyle en  $C_1-C_4$  substitué par un groupement azoté ;
  - $R_3$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , hydroxyalcoxy en  $C_1-C_4$ , acétylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$ , mésylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$  ou carbamoylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$  ;
  - $R_4$  représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

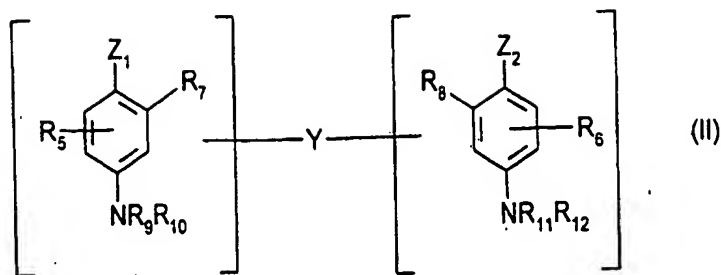
Parmi les groupements azotés de la formule (I) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, monohydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, imidazolinium et ammonium.

5 Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

25 Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

35 Selon l'invention, on entend par bases doubles, les composés comportant au moins deux noyaux aromatiques sur lesquels sont portés des groupements amino et/ou hydroxyle.

40 Parmi les bases doubles utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- $Z_1$  et  $Z_2$ , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou  $-NH_2$  pouvant être substitué par un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou par un bras de liaison Y ;
- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en  $C_1-C_6$  ;
- $R_5$  et  $R_6$  représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , aminoalkyle en  $C_1-C_4$  ou un bras de liaison Y ;
- $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  et  $R_{12}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;

étant entendu que les composés de formule (II) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

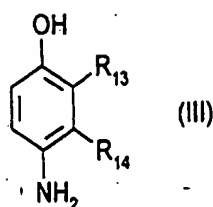
- 20 Parmi les groupements azotés de la formule (II) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl( $C_1-C_4$ )amino, dialkyl( $C_1-C_4$ )amino, trialkyl( $C_1-C_4$ )amino, monohydroxyalkyl( $C_1-C_4$ )amino, imidazolinium et ammonium.

- 25 Parmi les bases doubles de formules (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 35 Parmi ces bases doubles de formule (II), le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

Parmi les para-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les

composés répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



- 5 dans laquelle :
- $R_{13}$  représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ), aminoalkyle en  $C_1-C_4$  ou hydroxyalkyl( $C_1-C_4$ )aminoalkyle en  $C_1-C_4$ ,
  - $R_{14}$  représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , aminoalkyle en  $C_1-C_4$ , cyanoalkyle en  $C_1-C_4$  ou alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ),
- 10 étant entendu qu'au moins un des radicaux  $R_{13}$  ou  $R_{14}$  représente un atome d'hydrogène.
- 15 Parmi les para-aminophénols de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl aminométhyl)
- 20 phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les orthoaminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol,

25 le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques,

30 les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la

35 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-333 495 ou demandes de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la

40 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le

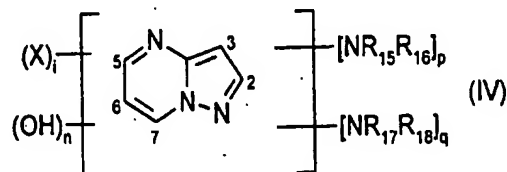
5 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl

10 pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β-hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino

15 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β-hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les

20 pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) suivante, leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique :



25

dans laquelle :

- R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub> et R<sub>18</sub>, identiques ou différents désignent, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, un radical (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxy alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un

30 radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (l'amine pouvant être protégée par un radical acétyle, uréido ou sulfonyl), un radical (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylamino alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical di-[(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl] amino alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (les radicaux dialkyles pouvant former un cycle carboné ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl- ou di-[hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkyl]-amino alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

35

- les radicaux X désignent, identiques ou différents, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, un radical amino alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl amino alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical di-[(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl] amino alkyle en

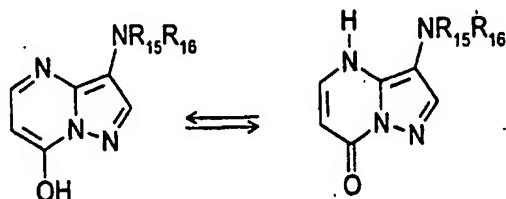
40 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (les dialkyles pouvant former un cycle carboné ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl ou di-[hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl]amino alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical amino, un radical (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl- ou di-[(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl]-amino ; un atome d'halogène, un groupe acide carboxylique, un groupe acide sulfonique ;

- i vaut 0, 1, 2 ou 3 ;
- p vaut 0 ou 1 ;
- q vaut 0 ou 1 ;
- 5 - n vaut 0 ou 1 ;

sous réserve que :

- la somme  $p + q$  est différente de 0 ;
- lorsque  $p + q$  est égal à 2, alors n vaut 0 et les groupes  $NR_{15}R_{16}$  et  $NR_{17}R_{18}$  occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;
- 10 - lorsque  $p + q$  est égal à 1 alors n vaut 1 et le groupe  $NR_{15}R_{16}$  (ou  $NR_{17}R_{18}$ ) et le groupe OH occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;

- 15 Lorsque les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus sont telles qu'elles comportent un groupe hydroxyle sur l'une des positions 2, 5 ou 7 en  $\alpha$  d'un atome d'azote, il existe un équilibre tautomérique représenté par exemple par le schéma suivant :



20

Parmi les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus on peut notamment citer :

- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
  - 25 - la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
  - la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
  - la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
  - le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol
  - le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol
  - 30 - le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol
  - le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol
  - le 2-[(3-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol
  - le 2-[(7-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol
  - la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
  - 35 - la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
  - la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
  - et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.
- 40 Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus peuvent être préparées par cyclisation à partir d'un aminopyrazole selon les synthèses décrites dans les références suivantes :



- EP 628559 BEIERSDORF-LILLY
- R. Vishdu, H. Navedul, Indian J. Chem., 34b (6), 514, 1995.
- N.S. Ibrahim, K.U. Sadek, F.A. Abdel-Al, Arch. Pharm., 320, 240, 1987.
- R.H. Springer, M.B. Scholten, D.E. O'Brien, T. Novinson, J.P. Miller, R.K. Robins, J. Med. Chem., 25, 235, 1982.
- 5 - T. Novinson, R.K. Robins, T.R. Matthews, J. Med. Chem., 20, 296, 1977.
- US 3907799 ICN PHARMACEUTICALS

10 Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus peuvent également être préparées par cyclisation à partir d'hydrazine selon les synthèses décrites dans les références suivantes :

- A. McKillop et R.J. Kobilecki, Heterocycles, 6(9), 1355, 1977.
- E. Alcade, J. De Mendoza, J.M. Marcia-Marquina, C. Almera, J. Elguero, J. Heterocyclic Chem., 11(3), 423, 1974.
- 15 - K. Saito, I. Hori, M. Higarashi, H. Midorikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 47(2), 476, 1974.

20 La ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale conforme à l'invention, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

25 Le ou les coupleurs pouvant être utilisés dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention sont ceux classiquement utilisés dans les compositions de teinture d'oxydation, c'est-à-dire des méta-phénylènediamines, des méta-aminophénols, des métadiphénols, des coupleurs hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

30 Ces coupleurs peuvent notamment être choisis parmi le 2-méthyl-5-amino-phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-2-méthyl-phénol, le 3-amino-phénol, le 1,3-dihydroxy-benzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthyl-benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy-benzène, le 2,4-diamino-1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy)-benzène, le 2-amino-4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-1-méthoxy-benzène, le 1,3-diamino-benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy)-propane, le sésamol, l' $\alpha$ -naphtol, le 6-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-N-méthyl-indole, la 6-hydroxy-indoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthyl-pyridine, le 1-H-3-méthyl-pyrazole-5-one, le 1-phényl-3-méthyl-pyrazole-5-one, le 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl-[3,2-c]-1,2,4-triazole, le 6-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-benzimidazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

40 Ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

45 D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

La composition tinctoriale de l'invention peut encore contenir, en plus des colorants d'oxydation définis ci-dessus, des colorants directs pour enrichir les nuances en reflets. Ces colorants directs peuvent notamment alors être choisis parmi les colorants nitrés, azoïques ou anthraquinoniques.

5 La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères, des  
10 agents épaississants, des agents antioxydants, des enzymes différentes des laccases utilisées conformément à l'invention telles que par exemple des peroxydases ou des oxydo-réductases à 2 électrons, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents filmogènes, des agents filtrants, des vitamines, des agents conservateurs,  
15 des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention  
20 ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser  
25 une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains. Dans ce cas, le ou les colorants d'oxydation et la ou les laccases sont présents au sein de la même composition prête à l'emploi, et par conséquent ladite composition doit être exempte d'oxygène gazeux, de manière à éviter toute oxydation prématurée  
30 du ou des colorants d'oxydation.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie  
35 précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au  
40 shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

Le temps nécessaire au développement de la coloration sur les fibres kératiniques est généralement compris entre 3 et 60 minutes et encore plus précisément 5 et  
45 40 minutes.

Selon une forme de réalisation particulière de l'invention, le procédé comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins

- un colorant d'oxydation tel que défini précédemment et, d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une enzyme de type laccase et au moins au moins un polymère épaississant tel que défini précédemment, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

Selon une forme de réalisation particulière de l'invention, le polymère épaississant peut être incorporé dans la composition (A).

- 10 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition (B) telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de
- 15 délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

- Le milieu approprié pour les fibres kératiniques (ou support) des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi des fibres kératiniques conformes à l'invention est
- 20 généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzyle, les produits analogues et leurs mélanges.

- 25 Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

- 30 Le pH des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi des fibres kératiniques conformes à l'invention est choisi de telle manière que l'activité enzymatique de la laccase ne soit pas altérée. Il varie généralement de 4 à 11 environ, et plus préférentiellement de 6 à 9 environ.

- 35 Des exemples concrets illustrant l'invention vont maintenant être donnés.

Dans ce qui suit ou ce qui précède, sauf mention contraire, les pourcentages sont exprimés en poids.

- 40 Les exemples suivants illustrent l'invention sans présenter un caractère limitatif.

#### **EXEMPLE 1 :** Composition de teinture

- On a préparé la composition tinctoriale prête à l'emploi suivante (teneurs en
- 45 grammes) :

- Laccase issue de la <i>Rhus vernicifera</i> à 180	1,8 g
unités / mg, commercialisée par la société SIGMA	

- Alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>) polyglucoside en solution aqueuse à 60 % de matière active (M.A.) vendu sous la dénomination ORAMIX CG110 par la société SEPPIC 8,0 g
- Paraphénylènediamine 0,254 g
- 5 - Dichlorhydrate de 2,4-diaminophénoxyéthanol 0,260 g
- Diuréthane HMDI d'alcool C16-C18 oxyéthyléné (60 OE) et oxypropyléné vendu sous le nom DAPRAL T212 par la société AKZO 1,0 g MA
- Agent de pH qs pH 6,5
- 10 - Eau déminéralisée qsp 100 g

Cette composition tinctoriale prête à l'emploi a été appliquée sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 40 minutes à 30°C. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard, puis séchés.

15

On obtient des mèches de cheveux teintées en gris bleuté.

Dans cet exemple, 1,8 g de laccase issue de *Rhus vernicifera* à 180 unités/mg peut être remplacé par 1g de laccase issue de *Pyricularia Orizae* à 100 unités/mg vendue par la société I.C.N.

20

### EXEMPLE 2 :

### Composition de teinture

- 25 On a préparé la composition tinctoriale prête à l'emploi suivante (teneurs en grammes) :

- Laccase issue de *Rhus vernicifera* à 180 unités/mg vendue par la société SIGMA 1,8 g
- 30 - Alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>) polyglucoside en solution aqueuse à 60 % de matière active (M.A.) vendu sous la dénomination ORAMIX CG110 par la société SEPPIC 8,0 g
- Paraphénylènediamine 0,254 g
- Dichlorhydrate de 2,4-diaminophénoxyéthanol 0,260 g
- 35 - Acide polyacrylique réticulé vendu sous le nom CARBOPOL 954 par la société GOODRICH 0,6 g MA
- Ethanol 20,0 g
- Agent de pH qs pH 6,5
- Eau déminéralisée qsp 100 g

40

Cette composition tinctoriale prête à l'emploi a été appliquée sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 40 minutes à 30°C. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard, puis séchés.

- 45 On obtient des mèches de cheveux teintées en gris bleuté.

Dans cet exemple, 1,8 g de laccase issue de *Rhus vernicifera* à 180 unités/mg peut être remplacé par 1g de laccase issue de *Pyricularia Orizae* à 100 unités/mg vendue par la société I.C.N.

---

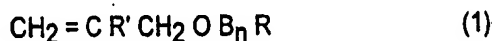
### REVENDEICATIONS

5. 1. Composition prête à l'emploi pour la teinture par oxydation des fibres  
kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus  
particulièrement les cheveux humains, comprenant dans un support approprié  
pour la teinture des fibres kératiniques :
- 10 (a) au moins une enzyme du type laccase
- (b) au moins un polymère épaississant choisi dans le groupe constitué par :
- (i) les polymères amphiphiles non-ioniques comportant au moins une chaîne  
grasse et au moins un motif hydrophile ;
- 15 (ii) les polymères amphiphiles anioniques comportant au moins un motif  
hydrophile, et au moins un motif à chaîne grasse ;
- (iii) les homopolymères d'acide acrylique réticulés ;
- (iv) les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane  
sulfonique et leurs copolymères réticulés d'acrylamide partiellement ou totalement
- 20 neutralisés ;
- (v) les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate  
d'ammonium et d'acrylamide ;
- (vi) les homopolymères de diméthylaminoéthyl-méthacrylate quaternisé par le  
chlorure de méthyle ou les copolymères de diméthylamino-éthylméthacrylate
- 25 quaternisé par le chlorure de méthyle et d'acrylamide ;
- (vii) les gommes de guar non-ioniques ;
- (viii) la gomme de scléroglycane,
- (ix) les gommes issues d'exudats végétaux telles que les gommes arabique,  
Ghatti, Karaya et Tragacanthé ;
- 30 (c) au moins un colorant d'oxydation.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la ou les  
laccases sont choisies parmi les laccases d'origine végétale, d'origine animale,
- 35 d'origine fongique, d'origine bactérienne, ou obtenues par biotechnologie.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, où les laccases  
sont choisies parmi celles produites par des végétaux effectuant la synthèse  
chlorophyllienne.
- 40 4. Composition selon la revendication 3, où les laccases sont choisies parmi  
celles extraites des Anacardiacees ou des Podocarpacees, de Rosmarinus off.,  
de Solanum tuberosum, d'Iris sp., de Coffea sp., de Daucus carota, de Vinca  
minor, Persea americana, Catharethus roseus, Musa sp., Malus pumila, Gingko
- 45 biloba, Monotropa hypopithys (sucepin), Aesculus sp., Acer pseudoplatanus,  
Prunus persica, Pistacia palaestina.

5. Composition selon la revendication 2, où les laccases sont choisies parmi celles issues de *Pyricularia oryzae*, de *Polyporus versicolor*, de *Rhizoctonia praticola*, de *Rhus vernicifera*, de *Scytalidium*, de *Polyporus pinsitus*, de *Myceliophthora thermophila*, de *Rhizoctonia solani*, de *Trametes versicolor*, de
- 5 *Fomes fomentarius*, de *Chaetomium thermophile*, de *Neurospora crassa*, de *Coriolus versicol*, de *Botrytis cinerea*, de *Rigidoporus lignosus*, de *Phellinus noxius*, de *Pleurotus ostreatus*, d'*Aspergillus nidulans*, de *Podospora anserina*, d'*Agaricus bisporus*, de *Ganoderma lucidum*, de *Glomerella cingulata*, de *Lactarius piperatus*, de *Russula delica*, d'*Heterobasidion annosum*, de
- 10 *Thelephora terrestris*, de *Cladosporium cladosporioides*, de *Cerrena unicolor*, de *Coriolus hirsutus*, de *Ceriporiopsis subvermisporea*, de *Coprinus cinereus*, de *Panaeolus papilionaceus*, de *Panaeolus sphinctrinus*, de *Schizophyllum commune*, de *Dichomitus squalens*, ainsi que leurs variantes.
- 15 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que la ou les laccases sont présentes dans des quantités allant de 0,5 à 2000 lacu, ou de 1000 à  $4 \cdot 10^7$ , ou de 20 à  $2 \cdot 10^8$  unités ulac, pour 100g de composition.
- 20 7. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère épaississant est choisi dans le groupe constitué par :
- (i) les polymères amphiphiles non-ioniques comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile ;
- (ii) les polymères amphiphiles anioniques comportant au moins un motif
- 25 hydrophile, et au moins un motif à chaîne grasse ;
- (iii) les homopolymères d'acide acrylique réticulés ;
- (vi) les homopolymères de diméthylaminoéthyl-méthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle ou les copolymères de diméthylamino-éthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle et d'acrylamide ;
- 30 (vii) les gommes de guar non-ioniques.
8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait qu'il s'agit des polymères choisis dans le groupe formé par :
- (i) les polymères amphiphiles non-ioniques comportant au moins une chaîne
- 35 grasse et au moins un motif hydrophile ;
- (ii) les polymères amphiphiles anioniques comportant au moins un motif hydrophile, et au moins un motif à chaîne grasse ;
- (iii) les homopolymères d'acide acrylique réticulés.
- 40 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1, 7 ou 8, caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles non-ioniques comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile sont choisis dans le groupe constitué par les celluloses non-ioniques modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, les hydroxypropylguars modifiés par
- 45 des groupements comportant au moins une chaîne grasse, les uréthanes polyéthers comportant au moins une chaîne grasse, les copolymères de vinyl pyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse, les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et de monomères amphiphiles

comportant au moins une chaîne grasse, les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse.

- 5 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1, 7 ou 8, où le motif hydrophile du polymère amphiphile anionique est constitué par un monomère anionique insaturé éthylénique.
- 10 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le monomère anionique insaturé éthylénique est un acide acrylique, un acide méthacrylique ou leurs mélanges.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1, 7 ou 8, caractérisée par le fait que le motif à chaîne grasse du polymère amphiphile
- 15 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1, 7 ou 8, caractérisée par le fait que le motif à chaîne grasse du polymère amphiphile anionique correspond au monomère de formule (1) suivante :



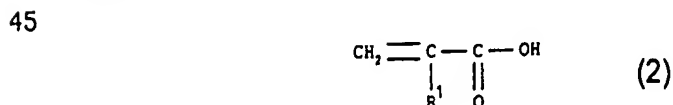
- 20 dans laquelle R' désigne H ou CH<sub>3</sub>, B désigne le radical éthylèneoxy, n est nul ou désigne un entier allant de 1 à 100, R désigne un radical hydrocarboné choisi parmi les radicaux alkyl, arylalkyl, aryl, alkylaryl, cycloalkyl, comprenant de 8 à 30 atomes de carbone.

- 25 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1, 7, 8, 10 à 12, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile anionique est formé par polymérisation en émulsion de 20 à 60% en poids d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique, de 5 à 60% en poids de (méth)acrylates d'alkyls inférieurs, de 2 à 50% en poids d'éther d'allyl à chaîne grasse de formule (1), et de 0 à 1% en poids d'un agent réticulant.

- 30 14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile anionique est un polymère réticulé comprenant 40% en poids d'acide méthacrylique, 50% en poids d'acrylate d'éthyle, 10% en poids de polyéthylène glycol (10 OE) éther d'alcool stéarylique (Stearéth 10).

- 35 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 7 ou 8, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile anionique comporte au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique, et au moins un motif hydrophobe exclusivement de type ester d'alkyl (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acide
- 40 carboxylique insaturé.

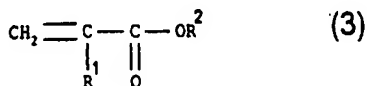
16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que le l'acide carboxylique insaturé oléfinique correspond au monomère de formule (2) suivante :



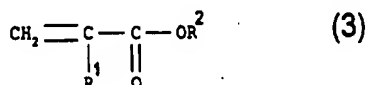


dans laquelle R<sup>1</sup> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

17. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que l'ester d'alkyl C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> d'acide carboxylique insaturé correspond au monomère de formule (3) suivante :



18. Composition selon l'une quelconque des revendications 16 ou 17, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile anionique est un polymère formé à partir d'un mélange de monomères comprenant essentiellement de l'acide acrylique, un ester de formule (3) suivante :



19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 7, caractérisée par le fait que la gomme de guar non-ionique est modifiée par des groupements hydroxylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait que la gomme de guar non-ionique présente un taux d'hydroxyalkylation variant entre 0,4 et 1,2.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, selon laquelle les polymères épaississants sont utilisés en une quantité variant d'environ 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.

22. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les colorants d'oxydation sont des bases d'oxydation choisies parmi les ortho- ou para- phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les ortho- ou para-aminophénols, et les bases hétérocycliques, ainsi que les sels d'addition de ces composés avec un acide.

23. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation sont présentes dans des concentrations allant de 0,0005 à 12% en poids par rapport au poids total de la composition.

24. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les colorants d'oxydation sont des coupleurs choisis parmi les métaphénylènediamines, les métaaminophénols, les métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques, et les sels d'addition de ces composés avec un acide.
- 5 25. Composition selon la revendication 24, caractérisée par le fait que les coupleurs sont présents dans des concentrations allant de 0,0001 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 10 26. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 22 à 25, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide des colorants d'oxydation sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.
- 15 27. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des colorants directs.
28. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour les fibres kératiniques (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.
- 20 29. Composition selon la revendication 28, caractérisée par le fait que les solvants organiques peuvent être présents dans des proportions de préférence allant 1 à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition, et encore plus préférentiellement allant de 5 à 30 % en poids.
- 25 30. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le pH varie de 4 à 11, et de préférence de 6 à 9.
- 30 31. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus au moins un adjuvant cosmétique utilisé classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux choisi dans le groupe constitué par des agents tensio-actifs, des polymères différents de ceux définis dans les revendications précédentes, des agents épaississants différents de ceux définis dans les revendications précédentes, des agents antioxydants, des enzymes différentes des laccases, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents filmogènes, des agents filtrants, des vitamines, des agents conservateurs,
- 35 des agents opacifiants.
- 40 32. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 31, pendant un
- 45 temps suffisant pour développer la coloration désirée.

33. Procédé selon la revendication 32, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 et 22 à 26 et d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour les fibres kératiniques, au moins une enzyme du type laccase telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 6 puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques ; la composition (A) ou la composition (B) contenant le polymère épaississant tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 et 8 à 21.

34. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture, caractérisé par le fait qu'il comporte un premier compartiment renfermant la composition (A) telle que définie dans la revendication 33 et un second compartiment renfermant la composition (B) telle que définie dans la revendication 33.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 99/00038

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 694 018 A (OREAL) 28 January 1994 cited in the application see the whole document ---	1-34
Y	US 4 904 275 A (GROLLIER JEAN F) 27 February 1990 see the whole document ---	1-34
A	EP 0 504 005 A (PERMA SA) 16 September 1992 cited in the application see the whole document -----	1-34

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 April 1999

Date of mailing of the international search report

28/04/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Sierra Gonzalez, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter national Application No

PCT/FR 99/00038

Patent document cited in search report.	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2694018 A	28-01-1994	NONE	
US 4904275 A	27-02-1990	LU 85705 A	17-07-1986
		AT 396550 B	27-09-1993
		BE 903916 A	20-06-1986
		CA 1258634 A	22-08-1989
		CH 667389 A	14-10-1988
		DE 3545371 A	03-07-1986
		FR 2575067 A	27-06-1986
		GB 2168727 A,B	25-06-1986
		JP 1925898 C	25-04-1995
		JP 6057648 B	03-08-1994
		JP 61152620 A	11-07-1986
		NL 8503442 A	16-07-1986
EP 0504005 A	16-09-1992	FR 2673534 A	11-09-1992
		AT 121931 T	15-05-1995
		CA 2061826 A	09-09-1992
		DE 69202290 D	08-06-1995
		DE 69202290 T	09-11-1995
		ES 2072720 T	16-07-1995
		JP 6172145 A	21-06-1994

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Orig. : Internationale No

PCT/FR 99/00038

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 694 018 A (OREAL) 28 janvier 1994 cité dans la demande voir le document en entier ---	1-34
Y	US 4 904 275 A (GROLIER JEAN F) 27 février 1990 voir le document en entier ---	1-34
A	EP 0 504 005 A (PERMA SA) 16 septembre 1992 cité dans la demande voir le document en entier -----	1-34

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"I" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

20 avril 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/04/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 MV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Sierra Gonzalez, M

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den . Internationale No

PCT/FR 99/00038

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2694018	A	28-01-1994	AUCUN	
US 4904275	A	27-02-1990	LU 85705 A	17-07-1986
			AT 396550 B	27-09-1993
			BE 903916 A	20-06-1986
			CA 1258634 A	22-08-1989
			CH 667389 A	14-10-1988
			DE 3545371 A	03-07-1986
			FR 2575067 A	27-06-1986
			GB 2168727 A, B	25-06-1986
			JP 1925898 C	25-04-1995
			JP 6057648 B	03-08-1994
			JP 61152620 A	11-07-1986
			NL 8503442 A	16-07-1986
EP 0504005	A	16-09-1992	FR 2673534 A	11-09-1992
			AT 121931 T	15-05-1995
			CA 2061826 A	09-09-1992
			DE 69202290 D	08-06-1995
			DE 69202290 T	09-11-1995
			ES 2072720 T	16-07-1995
			JP 6172145 A	21-06-1994